Die Struktur der Drevogenine. Struktur von Drevogenin A, B und D

Teildruck der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HORST SAUER
aus Wyhlen (Deutschland)

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG
1966

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546021_0151

Die Struktur der Drevogenine. Struktur von Drevogenin A, B und D

Teildruck der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HORST SAUER
aus Wyhlen (Deutschland)

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG
1966

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Proff. Dr. T. REICHSTEIN und Dr. H. ERLENMEYER.

Basel, den 24. Mai 1966

Prof. Dr. W. HABICHT
Dekan

Herrn HORST SAUER wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 24. Mai 1966 erlaubt, diesen Teildruck seiner am 24. Mai 1966 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

«*Die Glykoside der Samen von* Dregea volubilis»

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Organisch-Chem. Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen 49,
Fasciculus quintus, 1966

Die Struktur der Drevogenine. 3. Mitteilung[2])
Struktur von Drevogenin A, B und D

Glykoside und Aglykone, 279. Mitteilung[3])

In vorstehender Mitteilung [2] wurde gezeigt, dass Drevogenin P die Struktur (**7**) eines $3\beta,11\alpha,12\beta,14\beta$-Tetrahydroxy-20-oxo-$\Delta^5$-pregnens besitzt. Da die Drevogenine A, B und D in eindeutiger Weise mit Drevogenin P verknüpft sind [1], besitzen sie dieselbe Grundstruktur. Drevogenin B ist ein Mono-O-acetyl-drevogenin-P [1] und Drevogenin A ein Mono-O-acetyl-mono-O-isovaleryl-drevogenin-P [1]. Die Estergruppen befinden sich an C-11 und C-12 [1]. Für die genaue Strukturabklärung verblieb noch ihre Stellung zu beweisen.

Drevogenin B (**2**). Milde Acetylierung mit Ac_2O in Pyridin bei 20° lieferte das Mono-O-acetyl-drevogenin-B (**3**). Die Struktur ergibt sich aus der Tatsache, dass dieser

[2]) 1. Mitteilung vgl. SAUER *et al.* [1]; 2. Mitt.: dieselben [2].

[3]) 278. Mitteilung vorstehend [2].

Ester isomer und nicht identisch ist mit Di-O-acetyl-drevogenin P (**10**)[4]. Letzteres besitzt die Formel **10** mit freier 11α-Hydroxygruppe, denn es liefert bei Dehydrierung mit CrO_3 das amorphe Diketon **11**, dessen Formel bereits früher [1] auf Grund des UV.-Spektrums richtig angegeben war; wir haben sie jetzt durch Aufnahme des NMR.-Spektrums bestätigt (Singlett bei 4,76 ppm).

Drevogenin A (**6**). Behandlung von Drevogenin P (**7**) mit Isovalerylchlorid in Pyridin bei 0–20° lieferte in fast quantitativer Ausbeute das amorphe 3,12-Di-O-isovaleryl-drevogenin P (**4**), das nach Dünnschichtchromatogramm (Dchr) einheitlich war. Die $NaJO_4$-Benzidin-Probe [3] war negativ. Auch hier wurde die Stellung des zweiten Isovalerylrestes durch Dehydrierung mit CrO_3 bewiesen. Es entstand das amorphe Diketon **1**, das nach NMR.-Spektrum[5] (Singlett bei 4,77 ppm) sich eindeutig als 12-Acyloxy-11-keton erwies. Die Acetylierung des Di-isovalerylderivats **4** mit Ac_2O in Pyridin erforderte energische Bedingungen[6] und war bei 100° erst nach ca. 8 Std. beendigt. Dabei scheint bereits ein Teil der 3-ständigen Isovalerylgruppe durch Acetyl verdrängt zu werden. Das entstandene Rohprodukt war nach Dchr ein Gemisch, aus dem ein Teil der Hauptkomponente (**5**) nach Chromatographie in reiner Form isoliert und kristallisiert werden konnte. Derselbe Stoff (Mischprobe, Dchr und IR.-Spektrum) entstand durch Behandlung von Drevogenin A (**6**) mit Isovalerylchlorid in Pyridin in guter Ausbeute[7]). – Das Material aus den Mutterlaugen von **5** (aus P (**7**) via **4** bereitet) wurde ausserdem auch noch mit Na_2CO_3 in wässerigem Methanol partiell verseift, wobei in relativ guter Ausbeute[8]) krist. Drevogenin A (**6**) resultierte. Wenn man keine fast vollständige Wanderung des Isovalerylrestes während der Acetylierung von **4** annehmen will, die bei den sehr energischen Bedingungen, die für diese Acetylierung nötig sind, nicht ganz ausgeschlossen ist, die wir aber für unwahrscheinlich halten, ist durch die genannte Reaktionsfolge die Struktur von Drevogenin A entsprechend Formel **6** sichergestellt.

Drevogenin D (**8**). Der Stoff besitzt die Formel **8**, in der lediglich die räumliche Stellung an C-20 nicht eindeutig bewiesen ist, sie dürfte β-Stellung einnehmen (vgl. Fussnote 4 bei [2]). Acetylierung mit Ac_2O in Py liefert in guter Ausbeute ein einheitliches Tri-O-acetylderivat **9**, das mit CrO_3 zum Keton **12** dehydriert wurde [1]. Die Formel des letzteren wurde bereits früher auf Grund des UV.-Spektrums richtig

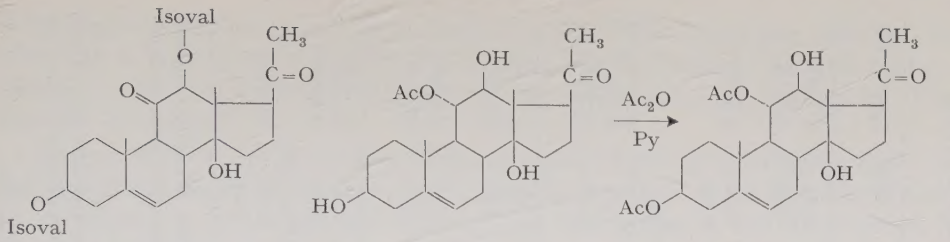
[4]) Bei der Acetylierung von Drevogenin P (**7**) mit Ac_2O in Py entstand **10** als Hauptprodukt (über 90%). Durch Prüfung der Mutterlaugen im Dchr konnten wir jetzt feststellen, dass darin kleine Mengen (ca. 2%) eines Stoffes enthalten waren, der eine genau gleiche Laufstrecke und Farbreaktion zeigte wie 3-O-Acetyl-drevogenin B (**3**).

[5]) Aufgenommen im Physiklaboratorium der CIBA Aktiengesellschaft, Basel, auf einem Varian-Spektrograph, Modell HA-100, bei 100 Megahertz und ca. 34°. Wir danken Herrn Dr. R. F. Zürcher auch hier bestens für die Messung.

[6]) $HClO_4$ in Ac_2O kann hier nicht verwendet werden, weil bereits bei 20° rasch Wasserabspaltung an C-14 und Folgereaktionen eintreten.

[7]) Für die Identifizierung ist dieser Stoff nicht geeignet, weil er immer, auch nach chromatographischer Reinigung, einen unscharfen Smp. zeigte. Möglicherweise handelt es sich um flüssige Kristalle.

[8]) Das Rohprodukt zeigte im Dünnschichtchromatogramm Drevogenin A als Hauptfleck, daneben nur kleine Mengen von stärker polarem Material, dessen Laufstrecke Drevogenin P oder Isodrevogenin P entsprach, die sich in dem verwendeten System nicht unterscheiden lassen. Anhaltspunkte für Anwesenheit eines Isomeren von Drevogenin A wurden nicht gefunden, was gegen eine Wanderung des Isovalerylrestes spricht.

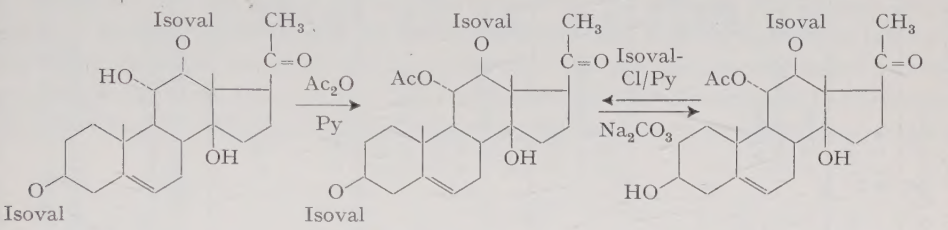


1 amorph[9])

2 Drevogenin B
F. 224–242° [+58,3° Me] [4] [1]

3 3-O-Acetyl-drevogenin B
F. 188–195° [+25,2 Chf][9])

CrO_3

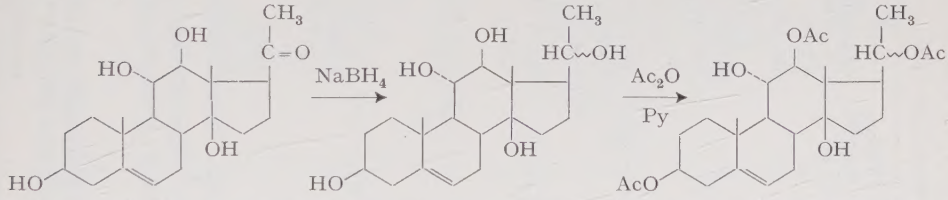


4 amorph[9])

5 3-O-Isovaleryl-drevogenin A
F. 135–146° [+56,8 Chf][9])

6 Drevogenin A
F. 191–193° [+43,7 Me] [4] [1]

Isoval-Cl
Py



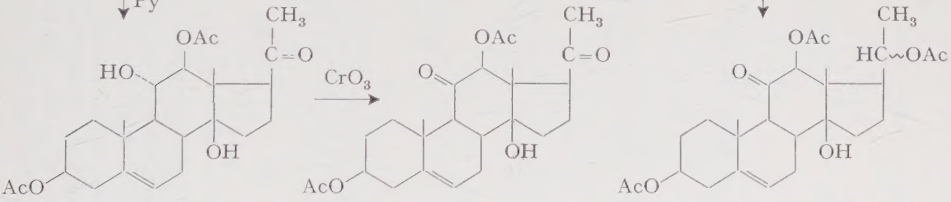
7 Drevogenin P
F. 122–130°/210–214° oder 185–190° [+34,4 Me] [1]

8 Drevogenin D
F. 227–230° [−10,2 Me] [4] [1]

9 Tri-O-acetyl-drevogenin D
F. 190–192° [+23,6 Chf] [1]

Ac_2O
Py

CrO_3



10 Di-O-acetyl-drevogenin P
F. 106–120°/178–185° [+47 Chf] [1]

11 amorph
[+28,8 Chf] [1]

12 F. 174–178° [−4,1 Chf] [1]

Ac = CH_3–C(=O)– ; Isoval = Isovaleryl-Rest. Die Zahlen in eckigen Klammern geben die spez. Drehung für Na-Licht in den vermerkten Lösungsmitteln[10]) an.

[9]) Exper. Teil dieser Arbeit.

[10]) Abkürzungen für Lösungsmittel usw. vgl. Einleitung zum Exper. Teil bei vorstehender Mitteilung [2].

Signale der angulären Methylgruppen (mit ber. Werten [7][13]) sowie der C-6, C-5, C-11 und C-12 Protonen und des C-14-OH-Protons im NMR.-Spektrum[11] in $CDCl_3$; versuchsweise Zuordnung

	C-3	C-6	C-11 (J in cps)[12]	Stellung[12]	C-12 (J in cps)[12]	Stellung[12]	C-14 OH		C-19[13]	C-18[13]	Spektr. Nr.
Di-O-acetyl-drevogenin P (**10**) [1] (vgl. Fig. 14 bei [1])	?	ca. 5,48	3,90 *t* (ca. 10)	*a*	4,71 *d* (ca. 10)	*a*	4,23[13a]) (verbrückt) 1,65[13a])	Ber.	1,16	1,04	R 235[5])
								Gef.	1,16[13a])	1,02[13a])	(12053)
Di-O-isovaleryl-drevogenin P (**4**)	ca. 4,55	ca. 5,50	3,86 *t* (ca. 10)	*a*	4,72 *d* (ca. 10)	*a*	?	Ber.	1,16	1,04	O.I.646
								Gef.	1,18	1,03	
								überlagert von Isovaleryl-CH_3			
Tri-O-acetyl-drevogenin P [1] (vgl. Fig. 15 bei [1])	?	ca. 5,48	5,39 *t* (ca. 10)	*a*	4,79 *d* (ca. 10)	*a*	4,35 (verbrückt) 1,64	Ber.	1,13	1,07	R 234[5])
								Gef.	1,14	1,07	(12049)
Dehydro-di-O-acetyl-drevogenin P (**11**)	ca. 4,5[5])	ca. 5,25	–	–	4,76 *s*	*a*	4,44 (verbrückt) 1,58	Ber.	1,26	0,98	R 278[5])
								Gef.	1,21	0,92	(20615)
Dehydro-di-O-isovaleryl-drevogenin P (**1**)	ca. 4,54[5])	ca. 5,34	–	–	4,77 *s*	*a*	4,44 (verbrückt) 1,56	Ber.	1,26	0,98	R 279[5])
								Gef.	1,21	0,92	(20616)
Tetra-O-acetyl-drevogenin D [1] (vgl. Fig. 12 bei [1])	ca. 4,7	ca. 5,48	ca. 5,35 ? (?)	*a*	4,78 *d* (ca. 10)	*a*	1,55 ?	Ber.	1,13	1,07	R 232[5])
								Gef.	1,13	1,06	(11668)
								überlagert von C-20-CH_3			
Dehydro-tri-O-acetyl-drevogenin D (**12**)	?	ca. 5,42	–	–	4,885	*a*	1,81	Ber.	1,26	0,98	O.I.409
								Gef.	1,25	0,95	

[11]) Alle chemischen Verschiebungen werden als δ-Werte mit Tetramethylsilan als O-Wert angegeben. In $CDCl_3$ aufgenommen. Wo nichts anderes vermerkt, aufgenommen von den Herren W. SCHWAB und K. AEGERTER im Spektrallabor unseres Instituts (O. I.) auf einem VARIAN-Spektrograph Modell A-60 bei 60 Megahertz und 40°.

[12]) s = Singlett, d = Dublett, t = Triplett; a = axial.

[13]) Bei der Berechnung sind für die Beiträge der 14β-Hydroxygruppe und 17β-Seitenkette (–CO–CH_3 bzw. –CH(OAC)–CH_3) die von ZÜRCHER [7] ermittelten gemeinsamen Werte der 14β-Hydroxy- und 17β-Carbomethoxy-Gruppe verwendet worden. Ebenso wurden für die Isoval-Reste die entsprechenden Acetyl-Beiträge eingesetzt.

[13a]) Neu ermittelte Werte. Die in [1] angegebenen, etwas anderen Zahlen, waren auf einem anderen Apparat ermittelt worden.

wiedergegeben und jetzt noch durch Aufnahme des NMR.-Spektrums bestätigt. Es zeigte bei ca. 4,88 ppm ein Singlett, das wir dem 12α-H zuordnen. Die früher [1] gegebene Formel des Dihydrodrevogenins D ist entsprechend zu korrigieren (11α-ständige HO-Gruppe).

Diskussion der Resultate. Von den früher [1] gegebenen Formeln sind diejenigen von Dihydrodrevogenin D (Nr. 4 bei [1]) und Isodrevogenin P (Nr. 14 bei [1]) entsprechend zu korrigieren (11α-ständige HO-Gruppe). Im Drevogenin A und Drevogenon A (Nr. 19 und Nr. 20 bei [1]) sind ausserdem die Acylgruppen zu vertauschen.

Sehr auffallend bei den Drevogeninen ist die starke Behinderung der 11α-ständigen HO-Gruppe durch die Doppelbindung in 5-Stellung. Es war diese auffallende Reaktionsträgheit, die uns früher dazu geführt hat, eine 11β-ständige HO-Gruppe anzunehmen. Drevogenin P (**7**) gibt bei der Acetylierung mit Ac_2O in Pyridin in fast einheitlicher Reaktion das 3,12-Di-O-acetylderivat **10**, und ganz analog liefert Drevogenin D (**8**) fast ausschliesslich das Tri-O-acetylderivat **9**, beide mit freier 11-Hydroxygruppe. Um die verbleibende 11α-Hydroxylgruppe auch noch zu acetylieren, musste

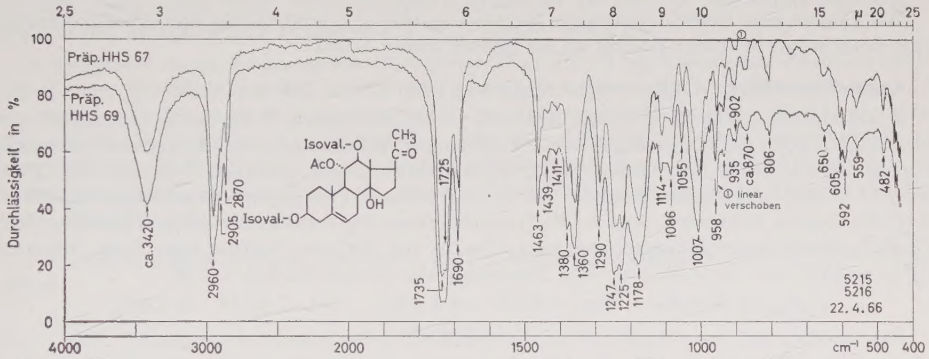


Fig. 1. *IR.-Absorptionsspektren von 3-O-Isovaleryl-drevogenin A* (**5**) (*Präp. HHS 67 und HHS 69*), je 0,29 mg fest in KBr[14])

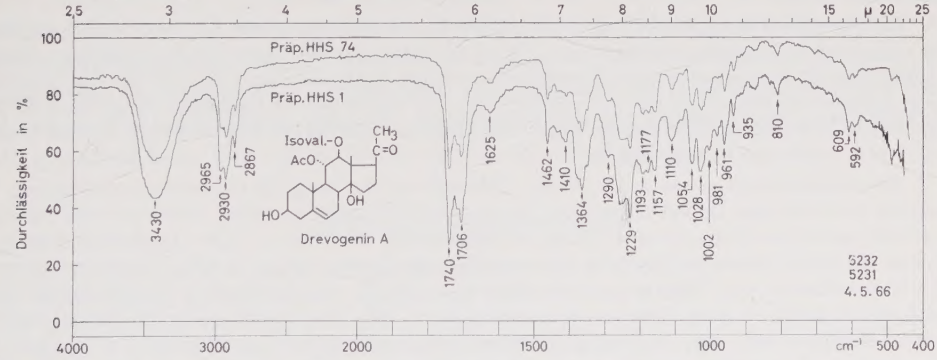


Fig. 2. *IR.-Absorptionsspektren von Drevogenin A* (**6**) (*Präp. HHS 1 und HHS 74*), 0,18 mg bzw. 0,16 mg fest in KBr[14])

[14]) Aufgenommen von Herrn K. Aegerter auf einem Perkin-Elmer-Zweistrahl-Gitter-Spektrophotometer, Modell 125.

15 Std. auf 100° erhitzt werden [1]. Sobald die genannte Doppelbindung hydriert wird, geht die besondere Hinderung verloren. Dihydrodrevogenin D [1] gibt bei der Acetylierung stets Gemische (wobei die Reaktion wahrscheinlich gleichzeitig an C-11 und C-12 einsetzt) und erleidet bereits bei 25° teilweise vollständige Substitution [1]. Auch bei 3β,11α,12β-Trihydroxy-5α-ätiansäure-methylester (der also in 14-Stellung keine HO-Gruppe trägt) erfolgt Acetylierung an C-11 und an C-12 ungefähr gleich schnell, hingegen ist die vollständige Acetylierung beider Gruppen gegenüber Dihydrodrevogenin D erheblich erschwert. Dies ist möglicherweise dem starren D-Ring (durch *trans*-C,D-Verknüpfung) zuzuschreiben. Wenn hier eine HO-Gruppe acetyliert ist, so wird dadurch die Acetylierung der zweiten sehr stark gehindert, was beim 14β-Hydroxyderivat kaum der Fall ist. Ganz gleich verhielt sich das analoge 3β,11α,12β-Trihydroxy-5α-spirostan nach WENDLER *et al.* [5], während das 11α,12β-Dihydroxy-progesteron von BECKER *et al.* [6] bei milder Acetylierung ausschliesslich das 11α-Acetoxyderivat lieferte.

In der Tabelle sind die wichtigsten Signale der NMR.-Spektren der hier betrachteten Stoffe zusammengestellt, mit versuchsweiser Zuordnung.

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG für einen Beitrag an die Kosten dieser Arbeit.

Experimentelles. – Allgemeine Angaben vgl. den Exper. Teil bei [1] [2].

3-O-Acetyl-drevogenin B (**3**) (*Präp. HHS 64*). 15 mg Drevogenin B wurden in 1 ml abs. Py und 0,8 ml Ac_2O 7 Std. bei 20° stehengelassen. Nach üblicher Aufarbeitung mit Chf und anschliessender Filtration in Chf durch SiO_2 verblieben 16 mg farbloser Schaum, der nach Dchr (Chf-iPr-(95:5)) neben 3-O-Acetyl-drevogenin B wenig (ca. 10%) Di-O-acetyl-drevogenin B (identisch mit Tri-O-acetyl-drevogenin P) enthielt. Aus Ae-Pe kristallisierten 8 mg farblose dreieckige Plättchen, Smp. 187–193°; 2mal umkristallisiert aus An-Ae-Pe 6,4 mg farblose Nadeln vom Smp. 188–195°, $[\alpha]_D^{24} = +25{,}2° \pm 4°$ ($c = 0{,}57$ in Chf). Trocknung zur Analyse 12 Std. bei 90°.

$C_{25}H_{36}O_7$ (448,56) Ber. C 66,94 H 8,09% Gef. C 67,10 H 8,16%

Farbreaktion mit konz. H_2SO_4 [8] gleich wie bei 3,12-Di-O-acetyl-drevogenin P (**10**): 1′ gelb, 5′ braungelb, 15′ rotbraun, 120′ weinrot. Misch-Smp. mit 3,12-Di-O-acetyl-drevogenin P (Smp. 106–124°/174–182°) ergab Depression (102–120°/140–190°). Laufstrecke im Dchr (Fliessmittel Chf-iPr-(95:5)) wenig, aber eindeutig kürzer (Rf-Wert: 0,39) als die von Di-O-acetyl-drevogenin P (RF-Wert: 0,42).

Di-O-isovaleryl-drevogenin P (**4**) (*Präp. HHS 68*). 30 mg Drevogenin P wurden in 0,1 ml abs. Py – abs. Chf-(1:1) gelöst und bei 0° mit 0,07 ml Isovalerylchlorid – abs. Chf-(1:1) versetzt. Nach 15 Min. bei 20° Stehenlassen mit 2 Tropfen Me versetzt, nach weiteren 3 Std. bei 20° im Vakuum eingedampft und wie üblich mit Ae aufgearbeitet. Es verblieben 44 mg gelber Sirup, nach Dchr fast reines Di-isovaleryl-Derivat, der nicht kristallisierte. Der $NaJO_4$-Benzidin-Test [3] war negativ; NMR.-Spektrum[11]) vgl. Tabelle.

3-O-Isovaleryl-drevogenin A (**5**) (*Präp. HHS 69*) *aus* **4**. 35 mg Di-O-isovaleryl-drevogenin P wurden in 0,9 ml abs. Py mit 0,8 ml Ac_2O 8 Std. bei 100° acetyliert. Nach üblicher Aufarbeitung mit Chf verblieben 38 mg brauner Sirup. 30 mg wurden durch präp. Dchr (Laufmittel Chf) getrennt. Es wurde Kieselgel G «MERCK» verwendet mit Zusatz von ca. 0,03% 3-Hydroxy-pyren-5,8,10-trisulfonsaurem Natrium nach TSCHESCHE *et al.* [9]. Es wurde eine Hauptfraktion von 18,5 mg erhalten, die nach Dchr aus **5** bestand mit ca. 20% einer wenig polareren Nebenkomponente. Nach erneuter präp. Dünnschichtchromatographie konnten 2,5 mg reines 3-O-Isovaleryl-drevogenin A gewonnen werden. Aus Pe kristallisierten farblose Nadeln vom Smp. 122–137°. Nach Smp., Misch-Smp., IR.-Spektrum (vgl. Fig. 1) und Laufstrecke im Dchr (Chf) identisch mit dem aus Drevogenin A durch Isovalerylierung erhaltenen Produkt.

3-O-Isovaleryl-drevogenin A (**5**) (*Präp. HHS 67*) *aus* **6**. 30 mg Drevogenin A wurden in 0,1 ml abs. Py – abs. Chf-(1:1) gelöst und bei 0° mit 0,05 ml Isovalerylchlorid – abs. Chf-(1:1) versetzt.

Nach 15 Min. bei 20° wurde mit 2 Tropfen Me versetzt und nach weiteren 3 Std. bei 20° im Vakuum eingedampft und wie üblich mit Chf aufgearbeitet. Es verblieben 43 mg farbloser Sirup. Aus Pe kristallisierten 14 mg farblose Nadeln vom Smp. 125–142°; Umkristallisation aus Pe ergab 5 mg vom Smp. 135–146°. Aus der Mutterlauge konnten durch Chromatographie weitere 21 mg nach Dchr reines 3-O-Isovaleryl-drevogenin A gewonnen werden; aus Pe 8,5 mg farblose Nadeln, Smp. 122–140°; $[\alpha]_D^{20} = +56{,}8° \pm 2°$, $[\alpha]_{578}^{20} = +60{,}2° \pm 2°$, $[\alpha]_{546}^{20} = +70{,}3° \pm 2°$, $[\alpha]_{436}^{20} = +142{,}0° \pm 2°$, $[\alpha]_{405}^{20} = +185{,}0° \pm 2°$, $[\alpha]_{364}^{20} = +291{,}0° \pm 2°$ ($c = 0{,}349$ in Chf)[15]). Trocknung zur Analyse 12 Std. bei 80°.

$C_{33}H_{50}O_8$ (574,73) Ber. C 68,96 H 8,77% Gef. C 69,48 H 8,88%

IR.-Spektrum[14]) vgl. Fig. 1. Nach Smp., Misch-Smp., Laufstrecke im Dchr und IR.-Spektrum identisch mit dem aus **4** gewonnenen Ester **5**.

Drevogenin A (**6**) (*Präp. HHS 74*) *aus* **5**. 8 mg der Mutterlauge und Mischfraktionen aus präp. Dchr von 3-O-Isovaleryl-drevogenin A (**5**) (Präp. HHS 69) wurden in 0,8 ml Me gelöst, mit 0,1 ml 10-proz. Sodalösung versetzt und 48 Std. bei 20° stehengelassen. Nach Zugabe des gleichen Volumens W, Me im Vakuum entfernt und mit Chf wie üblich aufgearbeitet. Es verblieben 5 mg gelber Schaum, nach Dchr ca. 80% Drevogenin A neben partiellen Verseifungsprodukten und Drevogenin P. Nach DUNCAN-Chromatographie [10] an SiO_2 in Chf wurden 1,5 mg Drevogenin A, nach Dchr rein, erhalten. Kristallisation aus An-Ae-Pe ergab 0,6 mg farblose Prismen vom Smp. 181–184°. Nach Misch-Smp., Dchr (System Chf-iPr-(95:5)) und IR.-Spektrum (vgl. Fig. 2) identisch mit authentischem Drevogenin A [4] [1] (Präp. HHS 1).

Dehydro-di-O-isovaleryl-drevogenin P (**1**) (*Präp. HHS 75*). 18 mg **4** wurden in 2,5 ml An bei 10° schnell unter Schütteln mit 0,02 ml KILIANI-Lösung[16]) versetzt. Nach 10 Min. 3 Tropfen Me, nach weiteren 15 Min. 3 ml W zugegeben und An im Vakuum bei 20° entfernt. Mit Chf wie üblich aufgearbeitet. Es verblieben 15 mg gelbliches Glas, nach Dchr ein unpolares Hauptprodukt mit wenig polarerem Nebenprodukt. 10 mg des Gemisches wurden durch präp. Dchr [9] getrennt. Es wurden 5 mg amorphes, nach Dchr fast reines **1** erhalten (NMR.-Spektrum vgl. Tabelle) und 3 mg polares Nebenprodukt.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn E. THOMMEN im Mikrolabor unseres Instituts ausgeführt.

SUMMARY

The treatment of drevogenin P with isovaleryl chloride in pyridine gave an amorphous 3,12-di-O-isovaleryl-drevogenin P (**4**), which, on energetic acetylation, was converted into 3-O-isovaleryl-drevogenin A (**5**). This could be isolated in crystalline form and was converted through mild alkaline hydrolysis into drevogenin A. Hence drevogenin A could be classified as 11-O-acetyl-12-O-isovaleryl-drevogenin P. Indirectly, the structure of drevogenin B could be deduced to be most probably that of 11α-mono-O-acetyl-drevogenin P. Some details of the earlier given structures [1] are corrected here. Drevogenin D has an 11α-hydroxyl group.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] H. H. SAUER, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, Helv. *48*, 857 (1965).
[2] H. H. SAUER, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, Helv. *49*, 1632 (1966).
[3] J. A. CIFONELLI & F. SMITH, Analyt. Chemistry *26*, 1132 (1954); H. T. GORDON, W. THORNBURG & L. N. WERUM, *ibid. 28*, 849 (1956); D. F. MOWERY, *ibid. 29*, 1560 (1957).

[15]) Wir danken Frl. Dr. R. REUBKE und Herrn P. BADER, Analyt. Laboratorium der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, bestens für die Bestimmung dieser Drehung. Dazu diente ein CARL ZEISS, Lichtelektrisches Präzisionspolarimeter 0,005°.

[16]) Mischung von 2,6 g CrO_3 mit 2,3 ml konz. H_2SO_4 und 7 ml W [11].

[4] R. E. Winkler & T. Reichstein, Helv. *37*, 721 (1954).
[5] N. L. Wendler, R. F. Hirschmann, H. L. Slates & R. W. Walker, J. Amer. chem. Soc. *77*, 1632 (1955).
[6] E. J. Becker, R. M. Palmere, A. I. Cohen & P. A. Diassi, J. org. Chemistry *30*, 2169 (1965).
[7] R. F. Zürcher, Helv. *44*, 1380 (1961); *46*, 2054 (1963).
[8] J. v. Euw & T. Reichstein, Helv. *31*, 883 (1948).
[9] R. Tschesche, G. Biernoth & G. Wulff, J. Chromatogr. *12*, 342 (1963).
[10] G. R. Duncan, J. Chromatogr. *8*, 37 (1962).
[11] H. Kiliani, Ber. deutsch. chem. Ges. *46*, 667 (1913).

Curriculum vitae

Ich, HORST Heinz Gerhard Willi SAUER (Deutscher), wurde am 26. April 1939 in Zehrensdorf, Kreis Teltow als Sohn des Beamten Willi Sauer und seiner Ehefrau Hertha Sauer, geb. Vetterlein geboren. Vom Oktober 1945 bis Juni 1950 besuchte ich die Grundschulen in Thal/Thür., Mihla, Kreis Eisenach und Hauingen, Kreis Lörrach, vom September 1950 das Hebelgymnasium in Lörrach, an dem ich im Februar 1959 das Reifezeugnis erhielt.

Seit April 1959 studiere ich an der Universität in Basel Hauptfach Chemie. Nach dem 1. Vordiplom (Mathematik und Mineralogie) im Oktober 1960, dem 2. Vordiplom (Anorganische- und Organische Chemie und Physik) im Oktober 1962 und dem Diplom-Examen (Organische Chemie, Anorganische Chemie und Physikalische Chemie) im Dezember 1963 begann ich am 7. Januar 1964 unter Leitung von Herrn Professor T. Reichstein mit der Dissertation. Seit 1. Oktober 1964 bin ich ausserdem Assistent für Nebenfach-Chemiker.

Vorlesungen und Übungen besuchte ich bei den folgenden Herren Professoren und Dozenten: T. Reichstein, C. Grob, H. Erlenmeyer, Ch. Tamm, R. Wizinger, M. Brenner, E. Wenk, P. Buchner, S. Fallab, P. Bearth, H. Dahn, P. Huber, A. Portmann, H. Nüesch, W. Kuhn, E. Miescher, P. Diehl, H. Labhart, A. Marxer und J. A. Williams.